

## 2. Grundlagen der elektrochemischen Sauerstoffmessung in Schmelzen und Gasen

### 2.1 Einführung in das Meßprinzip

Von Wolfgang Pluschkell, Dortmund

#### 2.1.1 Aufbau einer Sauerstoffkonzentrationskette und Grundgleichungen

Eine elektrochemische Sauerstoffkonzentrationskette besteht nach Bild 2.1 im Prinzip aus zwei isothermen Zellenräumen I und II, die durch einen oxidischen Festelektrolyten gasdicht voneinander abgetrennt sind. In den Zellenräumen I und II herrschen die Sauerstoffpotentiale  $\mu'_{O_2}$  und  $\mu''_{O_2}$ . Zwischen den metallischen Ableitelektroden, die die beiden Seiten des Elektrolyten berühren, kann im stromlosen Zustand eine Spannung  $E$  - die elektromotorische Kraft der Sauerstoffkonzentrationskette - gemessen werden. Bei eingestelltem Gleichgewicht in den Phasengrenzen Elektrolyt/Zellenraum/Ableitelektrode wird die EMK der Kette durch die Gleichung von C. Wagner beschrieben<sup>1)2)</sup>:

$$E = \frac{1}{4 F} \int_{\mu'_{O_2}}^{\mu''_{O_2}} t_{ion} \cdot d\mu_{O_2} \quad 2.1$$

$t_{ion}$  ist die Ionenüberführungszahl im Festelektrolyten,  $F$  bedeutet die Faraday-Zahl. Der Faktor 4 entspricht der Anzahl elektrischer Ladungen, die bei der Ionisation von Sauerstoffgas zu zweiwertigen Sauerstoffionen nach  $O_2 + 4 e' \rightarrow 2 O^{2-}$  umgesetzt wird. Im Idealfall reiner oder zumindest weit überwiegender Ionenleitung im Festelektrolyten ist  $t_{ion} = 1$ . Unter dieser Randbedingung erhält man aus 2.1 nach Integration die bekannte Nernstsche Gleichung

$$E = \frac{RT}{4 F} \ln \frac{p_{O_2}''}{p_{O_2}'}, \quad 2.2$$

die zur Auswertung elektrochemischer Sauerstoffmessungen herangezogen wird.

Die in Bild 2.1 angegebene Vorrichtung kann unter Berücksichtigung von Gl. 2.2 verschiedenen Zwecken dienen: Bei vorgegebenen Sauerstoffpartialdrücken  $p_{O_2}'$  und  $p_{O_2}''$  und gemessener Spannung  $E$  erhält man ein "keramisches Thermometer"; bei möglichst großen Unterschieden zwischen den Sauerstoffpartialdrücken und hoher Temperatur stellt die Vorrichtung eine Sauerstoffbatterie mit dem Ruhepotential  $E$  dar. Ein Meßfühler für den unbekannten Sauerstoffpartialdruck  $p_{O_2}'$  liegt dann vor, wenn die EMK der Kette und die absolute Temperatur gemessen werden; außerdem muß der Sauerstoffpartialdruck  $p_{O_2}''$  fest vorgegeben und bekannt sein. Diesen Druck bezeichnet man deshalb als Bezugs- oder Referenzdruck.

Unter Einsetzen der bekannten Konstanten  $R$  und  $F$  in die Nernstsche Beziehung ergibt sich die Zahlenwertgleichung

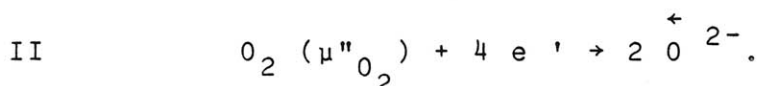
$$E = 0,04960 \cdot T \cdot \log \frac{p_{O_2}''}{p_{O_2}'} \text{ (mV)}. \quad 2.3$$

Bei einer Zehnerpotenz Unterschied in den Sauerstoffpartialdrücken beträgt die EMK zum Beispiel 63 mV bei 1000 °C und 93 mV bei 1600 °C. Die Präzisionsmessung derartiger Spannungen stellt kein Problem dar. Weiterhin bedingt der logarithmische Zusammenhang zwischen  $E$  und  $p_{O_2}$  einen großen Meßbereichsumfang gleicher relativer Meßempfindlichkeit.

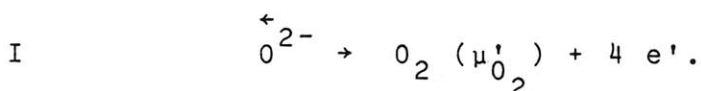
Die Nernstsche Gleichung kann einfach abgeleitet werden, wenn man die virtuellen Halbzellenreaktionen betrachtet bei kurzgeschlos-

sener Kette über einen äußeren metallischen Leitungsdraht. Bei Vorgabe eines "reinen" Sauerstoffionenleiters ergeben sich folgende Teilreaktionen bei Durchgang von vier Faraday Ladungen durch den Elektrolyten:

An der Kathode wird gasförmiger Sauerstoff bei dem höheren Druck  $p''_{O_2}$  ionisiert und in das Gitter des Elektrolyten eingebaut nach

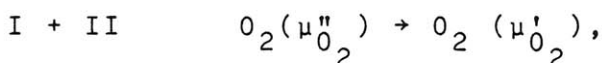


An der Anode findet die Reaktion in umgekehrter Richtung bei dem niedrigeren Sauerstoffpartialdruck  $p'_{O_2}$  statt



Die Pfeile über den Symbolen zeigen die Transportrichtung an.

Die Elektronen fließen über den äußeren Kurzschlußdraht in umgekehrter Richtung. Die Summe der Halbzellenreaktionen beschreibt die Gesamtreaktion



die in dem Transport von einem Mol Sauerstoffgas vom Potential  $\mu''_{O_2}$  auf das Potential  $\mu'_{O_2}$  besteht. Die Änderung der freien Enthalpie des Systems ergibt sich zu

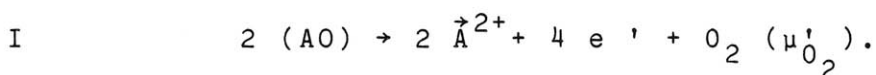
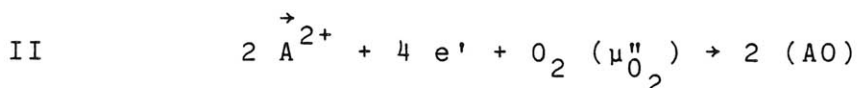
$$\Delta G = \mu'_{O_2} - \mu''_{O_2} = - 4 FE \quad 2.4$$

Einsetzen der Grundgleichung  $\mu_{O_2} = \mu^{\circ}_{O_2} + RT \ln p_{O_2}$  führt unmittelbar zu der Nernstschen Gleichung. Um Mißverständnisse zu vermeiden, sei ausdrücklich betont, daß bei offener Kette unter den

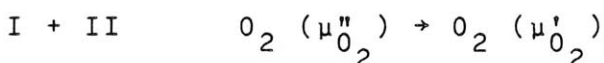
angegebenen Randbedingungen ein Sauerstofftransport durch den Elektrolyten nicht stattfindet.

Die Halbzellenreaktionen sind etwas anders zu formulieren, wenn der Festelektrolyt einen reinen Kationenleiter darstellt mit der Ionenüberföhrungszahl zum Beispiel des Kations  $A^{2+}$  gleich eins.

Nun gilt für den Transport von vier Faraday-Ladungen:



Nur unter der Bedingung, daß die Aktivität von (AO) im gesamten Elektrolyten gleich groß ist, gilt für die Gesamtreaktion



und damit die einfache Nernstsche Gleichung. Der Gesichtspunkt "festgelegte Komponentenaktivität" hat vor allem Bedeutung bei Verwendung ternärer Oxide als Festelektrolyte<sup>4)</sup>.

### 2.1.2 Anforderungen an den Festelektrolyten

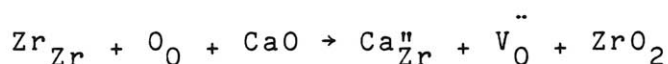
Der oxidische Festelektrolyt muß einige Grundeigenschaften aufweisen, um als Bauelement für Sauerstoffkonzentrationsketten geeignet zu sein:

- Der Elektrolyt muß gegenüber den Nachbarphasen in den Zellenräumen I und II eine ausreichende thermodynamische Stabilität besitzen. Nebenreaktionen in den Phasengrenzen Elektrolyt/Zellenraum - wie zum Beispiel die Lösung von Elektrolytkomponenten in Metallschmelzen oder Reaktionen zwischen Elektrolyt und Bezugselektrode - verursachen Störspannungen, die meist zeitab-

hängig sind. Unkontrollierte Nebenreaktionen sind die häufigste Quelle fehlerhafter Messungen.

- Der Elektrolyt sollte im Einsatzbereich von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck zweckmäßigerweise durch eine überwiegende und zusätzlich auch hohe Ionenleitung gekennzeichnet sein als Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Nernstschen Gleichung. Bereits geringe elektronische Leitanteile führen zu einem teilweisen Kurzschluß der Kette und damit zu verminderten EMK-Meßwerten. Über die Theorie von Ketten mit gemischter Leitung wird weiter unten berichtet. Der innere Widerstand der Kette sollte rd.  $5 \cdot 10^4 \Omega$  nicht überschreiten, um eine ausreichende Meßempfindlichkeit zu erreichen und um Einstreuungen in den Meßkreis gering zu halten. Diese Randbedingung setzt eine untere Temperaturgrenze für den Einsatz von Sauerstoffkonzentrationsketten, die zur Zeit bei rd. 500 °C liegt.
  
- Der Elektrolyt muß eine hinreichende Temperaturwechselbeständigkeit besitzen. Diese Eigenschaft ist dann unabdingbar notwendig, wenn Meßsonden ohne Vorwärmung und ohne Zeitverzögerung in Meßmedien hoher Temperatur eingebracht werden sollen. Die Temperaturwechselbeständigkeit keramischer Werkstoffe ist um so größer, je kleinere Werte ihr thermischer Ausdehnungskoeffizient aufweist. Sie kann verbessert werden durch Miniaturisierung der Abmessungen und in Sonderfällen auch durch bestimmte Wärmebehandlungen. Von beiden Möglichkeiten wird in der Sondenfertigung Gebrauch gemacht.

Als oxidische Festelektrolyte haben sich stabilisiertes und teilstabilisiertes  $ZrO_2$  sowie dotiertes  $ThO_2$  bewährt. Beide Elektrolyte zeichnen sich durch eine ungewöhnlich große Ionenleitfähigkeit aus, die darauf zurückzuführen ist, daß beim Einbau von je einem Mol  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $Y_2O_3$  oder  $La_2O_3$  in das kubische Wirtsgitter mit Fluoritstruktur zum Beispiel nach



je ein Mol Sauerstoffionenleerstellen  $V''_O$  entsteht. Mit  $Ca''_{Zr}$  ist die Besetzung eines regulären  $Zr^{4+}$ -Ionengitterplatzes durch ein Ca-Ion bezeichnet. Örtlich fehlen somit in bezug auf das Grundgitter zwei positive Ladungen, die Vertauschungsfehlstelle  $Ca''_{Zr}$  ist zweifach negativ geladen. Der Sauerstoffionenleerstelle  $V''_O$  kommt dann eine zweifach positive Ladung zu. Je Mol eingebautes CaO wird das Gitter um ein Mol  $ZrO_2$  erweitert. Die verwendete Symbolik folgt den international angenommenen Vorschlägen von F. A. Kröger<sup>3)</sup>. In einem  $(ZrO_2, CaO)$ -Mischkristall mit einem Mohlenbruch von 0,10 für CaO sind 5 % der Sauerstoffionen-Gitterplätze unbesetzt. Die Mischkristallbildung führt also zu einem außerordentlich hohen Fehlordnungsgrad im Anionenteilgitter. Die Sauerstoffionen benutzen die Leerstellen als sozusagen jederzeit verfügbares Transportmittel; sie sind deshalb sehr beweglich. Die Kationen sind dagegen in ein nahezu vollbesetztes Kationenteilgitter eingemauert mit geringer Platzwechselfreiheit. Stabilisiertes  $ZrO_2$  und dotiertes  $ThO_2$  sind somit Elektrolyte mit überwiegender Sauerstoffionenleitung<sup>4)bis6)</sup>. Mit dieser Eigenschaft sind sie unter den Oxiden eher die Ausnahme denn die Regel.

Neuerdings sind auch einige Doppeloxide auf ihre Eignung als Festelektrolyte geprüft worden. Versuche mit  $(Mg, Al)$ -Spinell, Forsterit, Mullit und Ca-Zirkonat haben ergeben, daß die EMK-Meßwerte in weiten Sauerstoffpartialdruckbereichen der Nernstschen Gleichung folgen. Die Doppeloxide sind in den meisten Fällen Kationenleiter. Auch bei ihnen ist die hohe Ionenleitfähigkeit auf eine chemisch durch Mischkristallbildung eingebrachte Fehlordnung zurückzuführen. Der hierfür ausnutzbare Zusammensetzungsbereich entspricht dem Homogenitätsbereich des Doppeloxides. Unzureichend geklärt sind bei dieser Stoffgruppe bisher Fragen in bezug auf die Temperaturwechselbeständigkeit und bei manchen Anwendungsfällen auch in bezug auf die thermodynamische Stabilität.

Demgegenüber werden die bekanntlich sehr stabilen Oxide CaO, MgO und  $Al_2O_3$  als Festelektrolyte nicht mehr in Betracht gezogen. Ihre thermisch bedingte Fehlordnung ist nur gering ausgeprägt<sup>7)</sup>. Infol-

gedessen ist auch ihre Ionenfehlordnung selbst bei sehr hohen Temperaturen recht klein<sup>4)</sup>. Weiterhin bilden die genannten Oxide auch keine ausreichend großen Mischkristallbereiche mit stabilen Oxiden abweichender Wertigkeit. Deshalb gelingt es auch nicht, eine hohe Ionenleitfähigkeit durch chemische Dotierung hervorzurufen. Als besonders nachteilig wirken sich geringfügige Verunreinigungen mit polyvalenten Kationen aus, die als Akzeptoren oder Donatoren eine unkontrolliert hohe Elektronenleitung verursachen. Kennzeichnend für Sauerstoffkonzentrationsketten mit diesen Oxiden als Festelektrolyte sind mäßige Reproduzierbarkeit der Messungen und Drift der Meßsignale.

### 2.1.3 Bezugselektrode und thermodynamische Eichfunktion

Die Bezugselektrode einer Sauerstoffkonzentrationskette besteht aus einer Phase oder einem Phasengemisch bekannten Sauerstoffpartialdruckes im Zellenraum II; dazu gehört weiter die Ableitelektrode. An dieser Stelle sollen nur einige Grundzüge über Gesichtspunkte bei der zweckmäßigen Auswahl und Ausbildung der Bezugselektrode erörtert werden. Zur Festlegung des Bezugsdruckes bei Sonden, die zur Langzeitmessung des Sauerstoffpotentials in heißen Gasen eingesetzt werden sollen, verwendet man in der Regel Luft oder reinen Sauerstoff oder Inertgas/Sauerstoff-Gemische, die in dosierter Menge kontinuierlich durch den Zellenraum II geleitet werden. Als Ableitelektrode dient meist ein die Elektrolytwand kontaktierender Pt- oder Pt/Rh-Draht. Bei dieser Ausführungsform der Bezugselektrode ist der Bezugssauerstoffpartialdruck  $p''_{O_2}$  ohne weiteres bekannt. Bei Verwendung von  $CO_2/CO$ - oder  $H_2/H_2O$ -Gasgemischen sind die Verhältnisse etwas komplizierter: Zunächst muß die Arbeitstemperatur der Kette so hoch gewählt werden, daß sich die homogenen Gasgleichgewichte nach



und



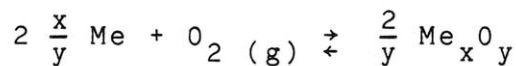
einstellen. Diese Bedingung ist oberhalb 450 °C bei einer Pt-Ab-  
leitelektrode erfüllt. Der Gleichgewichts-Sauerstoffpartialdruck  
kann dann unter Berücksichtigung der grundlegenden Beziehung  
 $\Delta G^\circ = - R T \ln K$  nach

$$p_{O_2} = \left( \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} \right)^2 \cdot \exp - \left( \frac{\Delta G^\circ_{CO_2/CO}}{RT} \right) \quad 2.6$$

$$p_{O_2} = \left( \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} \right)^2 \cdot \exp - \left( \frac{\Delta G^\circ_{H_2O/H_2}}{RT} \right) \quad 2.7$$

berechnet werden. Die freien Reaktionsenthalpien sind bekannten  
Tafelwerken <sup>8)9)</sup> oder auch der Zusammenstellung in Tafel 2.19 zu  
entnehmen.

Für Tauchmeßsonden zur Bestimmung der Sauerstoffaktivität in  
Stahlschmelzen werden heute zur Festlegung des Bezugsdruckes aus-  
schließlich Metall/Metalloxid-Gemische verwendet, z. B. Mo/MoO<sub>2</sub> und  
Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gemische. Der Gleichgewichtszustand der Reaktion



führt nach dem Massenwirkungsgesetz zu der Gleichgewichtskonstan-  
ten

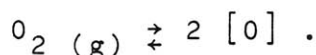
$$K = \frac{a_{Me_x O_y}^{2/y}}{a_{Me}^{2x/y} \cdot p_{O_2}''} \quad 2.8$$

Im heterogenen Bezugsgemisch ist sowohl die Aktivität des Metalls  
als auch die Aktivität des koexistierenden Oxids gleich eins,  
deshalb folgt



$$R T \ln p_{O_2} = \frac{2}{y} \Delta G^\circ_{Me_x O_y} \quad 2.9$$

$\Delta G^\circ_{Me_x O_y}$  bedeutet die freie Bildungsenthalpie des Oxids. Zahlenwerte finden sich in den Tafeln 2.17 und 2.18. Den Zellenraum I bildet bei Tauchmessungen die Metallschmelze; deshalb muß der Sauerstoffpartialdruck  $p'_{O_2}$  in Sauerstoffaktivität umgeschrieben werden. Zu diesem Zweck betrachtet man den Gleichgewichtszustand der Sauerstofflösung in der Metallschmelze nach



Man erhält

$$R T \ln p'_{O_2} = 2 \Delta G^\circ_{[O]} + 2 R T \ln a_O . \quad 2.10$$

Die freie Lösungsenthalpie  $\Delta G^\circ_{[O]}$  ist für viele Metallschmelzen bekannt, siehe Tafel 2.7 und 2.11. Ihr Wert ist in der Regel auf den Standardzustand "hypothetische Schmelze mit einem Massengehalt an 1 % Sauerstoff" bezogen. Dieser Schmelze wird vereinbarungsgemäß die Sauerstoffaktivität eins zugeschrieben. Dieser Bezugszustand besitzt den praktischen Vorteil, daß bei unlegierten Schmelzen die Aktivität mit meist ausreichender Genauigkeit unmittelbar als Massengehalt in % gelesen werden kann.

Einsetzen der beiden Formeln 2.9 und 2.10 in die Nernstsche Beziehung 2.2 liefert folgende Endgleichung:

$$a_O = \exp \frac{\frac{1}{y} \Delta G^\circ_{(Me_x O_y)} - \Delta G^\circ_{[O]} - 2 F E}{R T} \quad 2.11$$

Diese Beziehung gilt für beliebige Metallschmelzen: für Eisen, Kupfer, für Nickel oder Natrium; einzusetzen sind die jeweils zutreffenden thermodynamischen Funktionen für die Sauerstofflösung und das Bezugsgemisch.

Bei Messungen in legierten Stahlschmelzen muß die Einwirkung von Legierungselementen auf die Sauerstoffaktivität berücksichtigt werden, wenn man den Meßwert "Sauerstoffaktivität" als "Massengehalt an Sauerstoff" angeben will. Das für diese Korrekturrechnung bewährte Konzept der Wechselwirkungskoeffizienten geht auf C. Wagner zurück<sup>10)</sup>. Sauerstoffaktivität und Sauerstoffgehalt sind über den Sauerstoffaktivitätskoeffizienten miteinander verknüpft

$$a_0 = f_0 \cdot [\% O].$$

Für den Sauerstoffaktivitätskoeffizienten gilt nach C. Wagner:

$$\log f_0 = e_0^0 [\% O] + \sum_{n=1}^i e_0^n \cdot [\% X_n] \quad 2.12$$

Diese Gleichung gilt streng genommen nur für verdünnte Lösungen. Es ist deshalb zu erwarten, daß die Wechselwirkungskoeffizienten  $e_0^i$  bei konzentrierten Metallschmelzen nicht konstant sind, sondern in der Regel von dem Gehalt an dem betreffenden Legierungselement selbst abhängen. Weitere Einzelheiten finden sich im Abschnitt 2.2.2.2.

#### 2.1.4 Sauerstoffkonzentrationskette mit Elektronenleitung im Festelektrolyten

Bisher wurden ausschließlich Sauerstoffkonzentrationsketten betrachtet, deren Elektrolyte weit überwiegende Ionenleitung aufweisen. Es ist jedoch bekannt, daß selbst so stabil erscheinende oxidische Ionenleiter wie dotiertes  $\text{ThO}_2$  oder stabilisiertes  $\text{ZrO}_2$  bei hohen Temperaturen in bestimmten Sauerstoffpartialdruckbereichen einen nicht zu vernachlässigenden Elektronenleitungsanteil aufweisen können. Dieser Effekt ist eine Quelle systematischer Meßfehler. Zu seiner Ausschaltung oder zumindest zur Abschätzung seiner Größe ist es notwendig, die Leiteigenschaften des verwendeten Festelektrolyten genau zu kennen.

Um zunächst eine qualitative Vorstellung zu entwickeln, kann man davon ausgehen, daß das betrachtete Ionenleitende Oxid in einen Überschußelektronenleiter übergeht, wenn das Sauerstoffpotential in der umgebenden Gasphase sehr kleine Werte annimmt. Es wird dann nämlich Sauerstoff aus dem Oxidgitter ausgebaut; die zurückbleibenden Elektronen übernehmen auch bei noch kleiner Konzentration infolge ihrer hohen Beweglichkeit den Ladungstransport. Der Ionenleiter ist in einen n-Halbleiter übergegangen. Andererseits wird bei hohen Sauerstoffpotentialen überschüssiger Sauerstoff in das Oxidgitter eingebaut. Die hierfür notwendigen Ionisierungselektronen werden den Gitterkationen abgenommen. Dieser Vorgang ist gleichbedeutend mit der Bildung von Defektelektronen. Unter diesen Randbedingungen ist aus dem Ionenleiter ein Defektelektronenleiter oder p-Halbleiter geworden. Diese qualitativen Vorstellungen führen zu Bild 2.2, in dem die Bereiche überwiegender Ionenleitung, Elektronenleitung und Defektelektronenleitung in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Sauerstoffpartialdruck für einen bestimmten Elektrolyten schematisch angegeben sind. Diese Darstellungsweise geht auf J. W. Patterson<sup>11)</sup> zurück. Der Einsatzbereich eines Oxides als Festelektrolyt im Bereich überwiegender Ionenleitung hängt ab von den Anforderungen an die Meßgenauigkeit; in der Regel wird die Randbedingung  $100 \kappa_e, < \kappa_{\text{ion}} > 100 \kappa_h$  ausreichen. Es ist

noch darauf hinzuweisen, daß die Leitdomänen eines Oxides durch ihre thermodynamischen Existenzbedingungen eingeschränkt oder völlig abgeschnürt sein können. In gleicher Weise wirken auch Phasenumwandlungen.

Diese orientierenden Überlegungen sollen im folgenden durch einige quantitative Ansätze ergänzt werden. Die Nernstsche Gleichung 2.2 folgt aus der Gleichung 2.1 unter der Bedingung  $t_{ion} = 1$ . Liegt dagegen ein Elektrolyt mit gemischter Leitung vor, dann kann man näherungsweise schreiben

$$E = \bar{t}_{ion} \cdot \frac{RT}{4F} \ln \frac{p''_{O_2}}{p'_{O_2}} = (1 - \bar{t}_e) \frac{RT}{4F} \ln \frac{p''_{O_2}}{p'_{O_2}} \quad 2.13$$

Dabei ist unter  $\bar{t}_{ion}$  oder  $\bar{t}_e$  die mittlere Ionen- oder Elektronen-Überföhrungszahl im Sauerstoffdruckbereich  $p''_{O_2}$  bis  $p'_{O_2}$  zu verstehen. Dieses Näherungsverfahren ist praktisch wenig hilfreich und nur dann ohne beträchtliche Fehler anwendbar, wenn der Meßbereich sehr eng gewählt ist, also das Verhältnis  $p''_{O_2}/p'_{O_2}$  nahe bei eins liegt.

Eine allgemein gefaßte Lösung des Integrals von Gleichung 2.1 geht auf H. Schmalzried zurück<sup>12)13)</sup>. Die folgenden Ausführungen lehnen sich eng an seine Ableitungen an. Die Gesamtleitfähigkeit eines gemischten Leiters ist die Summe der Teilleitfähigkeiten von Ionen, Überschußelektronen und Defektelektronen

$$\kappa_{ges} = \kappa_{ion} + \kappa_{e'} + \kappa_{h\cdot} \quad 2.14$$

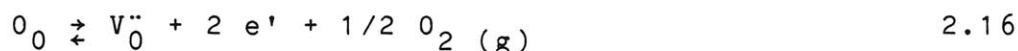
Nach der Definition der Überföhrungszahl gilt

$$t_{ion} = \frac{\kappa_{ion}}{\kappa_{ges}} = \left( 1 + \frac{\kappa_{e'}}{\kappa_{ion}} + \frac{\kappa_{h\cdot}}{\kappa_{ion}} \right)^{-1} \quad 2.15$$

Ausgehend von dem Bereich überwiegender Ionenleitfähigkeit des betrachteten Oxides werden nun die Gas-Festkörper-Reaktionen untersucht, die bei Erniedrigung und die bei Erhöhung des Sauerstoffpartialdruckes in der umgebenden Atmosphäre ablaufen.

#### 2.1.4.1 Bereich niedrigen $O_2$ -Druckes

Wenn das chemische Potential des Sauerstoffs absinkt, wird Sauerstoff nach



aus dem Elektrolytgitter unter Bildung von Sauerstoffionenleerstellen und Überschußelektronen ausgebaut. Bei eingestelltem Gleichgewicht gilt nach dem Massenwirkungsgesetz

$$(e') = K_1' (V_0^{\bullet\bullet})^{-1/2} p_{O_2}^{-1/4}. \quad 2.17$$

Es können nun zwei Fälle unterschieden werden: Im Ausgangszustand war die Konzentration an Sauerstoffionenleerstellen und Überschußelektronen vernachlässigbar gering. Dann gilt  $(V_0^{\bullet\bullet}) = 1/2 (e')$  und damit

$$(e') = K_1'' p_{O_2}^{-1/6}. \quad 2.18$$

Es ist zu erwarten, daß die Beweglichkeit der Elektronen wesentlich größer ist als die der Sauerstoffionenleerstellen. Unter diesen Randbedingungen verhält sich das Oxid bereits bei kleinen Umsätzen nach 2.16 wie ein Elektronenleiter; es sei denn, daß der Ladungstransport durch Kationen weit überwiegt. Hierfür reicht in der Regel eine thermisch bedingte Kationenfehlordnung nicht aus; Bedingung ist vielmehr, daß Kationenfehlstellen in ausreichend hoher Konzentration eingebracht durch chemische Dotierung in dem Oxid vorliegen. Dies ist zum Beispiel der Fall bei Doppeloxyden mit überstöchiometrischem Gehalt an der höherwertigen Oxidkomponente.

Die zweite Möglichkeit ist dadurch gekennzeichnet, daß das Oxid durch chemische Dotierung bereits Sauerstoffionenleerstellen in hoher Konzentration enthält, wie zum Beispiel bei stabilisiertem  $ZrO_2$  oder dotiertem  $ThO_2$  entsprechend der Einbaugleichung 2.5. Der geringe Umsatz nach 2.16 wirkt sich dann nicht wesentlich auf die Leerstellenkonzentration aus;  $(V_O)$  kann als konstant angesehen werden. Es folgt aus 2.17

$$(e') = K_1''' \cdot p_{O_2}^{-1/4}. \quad 2.19$$

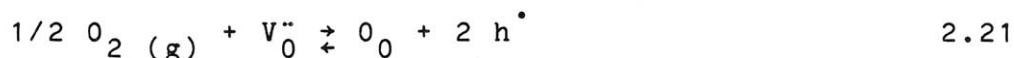
Die Teilleitfähigkeit einer Teilchenart ist proportional ihrer absoluten Ladungszahl, ihrer Konzentration und ihrer Beweglichkeit, so daß

$$\kappa_e' = z_e' \cdot F \cdot (e') \cdot u_e' = K_1 \cdot p_{O_2}^{-1/n} \cdot u_e' \quad 2.20$$

mit  $n = 6$  nach Gleichung 2.18 und  $n = 4$  nach Gleichung 2.19. Die Beweglichkeit von Elektronen und Defektelektronen ist in Oxiden der betrachteten Art abweichend zu Metallen häufig ein thermisch aktivierter Prozeß, der als "Hopping-Mechanismus" bezeichnet wird.

#### 2.1.4.2 Bereich hohen $O_2$ -Druckes

Im Bereich hohen Sauerstoffpartialdruckes wird Sauerstoff in das Oxidgitter eingebaut, z. B. nach



Unabhängig vom genauen Einbaumechanismus werden in jedem Fall Defektelektronen gebildet. Aufgrund ganz ähnlicher Überlegungen wie im vorherigen Absatz ergeben sich die beiden Möglichkeiten

$$(h^{\bullet}) = K_2'' \cdot p_{O_2}^{1/6} \quad 2.22$$

oder

$$(h^{\bullet}) = K_2' \cdot p_{O_2}^{1/4} \quad 2.23$$

Für die Teilleitfähigkeit der Defektelektronen gilt dann

$$\kappa_h = z_h \cdot F \cdot (h^{\bullet}) \cdot u_h = K_2 \cdot p_{O_2}^{1/n} \cdot u_h \quad 2.24$$

Mit Hilfe der Beziehung 2.20 und 2.24 kann nunmehr die Überföhrungszahl der Ionen in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck angegeben werden. Zu diesem Zweck föhrt man nach H. Schmalzried zwei neue GröÖen  $p_e$  und  $p_h$  ein. Dabei bezeichnet  $p_e$  den Sauerstoffpartialdruck, bei dem Ionen- und Elektronenleitung gleich gröÖ sind, und  $p_h$  den Druck, bei dem Ionen- und Defektelektronenleitung gleichen Beitrag zum Ladungstransport liefern. In dem Patterson-Diagramm Bild 2.2 liegen diese normierten Drucke auf den Linien mit den Bezeichnungen  $\kappa_{ion} = \kappa_e'$  und  $\kappa_{ion} = \kappa_h$ . Mit der vereinbarten Normierung ergibt sich aufgrund von Gleichung 2.15 nunmehr

$$t_{ion} = \left( 1 + \left( \frac{p_{O_2}}{p_e} \right)^{-1/n} + \left( \frac{p_{O_2}}{p_h} \right)^{1/n} \right)^{-1} \quad 2.25$$

Bild 2.3a zeigt schematisch den Verlauf der Ionenüberföhrungszahl in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck entsprechend der entwickelten Beziehung. Bild 2.3b gibt den Verlauf der Leitfähigkeit des Modelloxides im gleichen Druckbereich wieder. Dieses Bild stellt einen Ausschnitt aus dem Patterson-Diagramm dar, gültig für eine konstante Temperatur. Einsetzen der Gleichung 2.25 für die Ionenüberföhrungszahl in die Gleichung 2.1 und Integration liefert die Endgleichung

$$E = n \frac{RT}{4 F} \left( \ln \left( \frac{p_{h\cdot}^{1/n} + p_{0_2}'^{1/n}}{p_{h\cdot}^{1/n} + p_{0_2}''^{1/n}} \right) + \ln \left( \frac{p_{e\cdot}'^{1/n} + p_{0_2}''^{1/n}}{p_{e\cdot}'^{1/n} + p_{0_2}'^{1/n}} \right) \right) \quad 2.26$$

Bei der Integration wurde von der für den vorliegenden Anwendungsfall besonders wichtigen Randbedingung Gebrauch gemacht, daß  $p_{e\cdot}' \ll p_{h\cdot}$ . Es soll ausdrücklich betont werden, daß die Gleichung 2.26 nur den Primäreffekt einer teilweisen Elektronen- oder Defektelektronenleitung auf die EMK beschreibt. Mögliche Sekundäreffekte, wie die Polarisation der Elektroden in den Zellenräumen I und II, bleiben unberücksichtigt.

Aufgrund dieser Endgleichung können einige Grenzfälle für die EMK einer Sauerstoffkonzentrationskette bei unterschiedlicher Abstimmung von Referenzdruck  $p_{0_2}''$  und zu messendem Druck  $p_{0_2}'$  auf die den Elektrolyten kennzeichnenden Größen  $p_{e\cdot}$  und  $p_{h\cdot}$  abgeleitet werden:

1. Die Größe der Sauerstoffpartialdrucke sei in der Reihenfolge

$$p_{0_2}'' > p_{0_2}' \gg p_{h\cdot} \gg p_{e\cdot},$$

oder in der Reihenfolge

$$p_{h\cdot} \gg p_{e\cdot} \gg p_{0_2}'' > p_{0_2}'$$

geordnet. Im ersten Fall verhält sich der Elektrolyt wie ein Elektronenleiter, im zweiten Fall wie ein Defektelektronenleiter. Die EMK ist jeweils gleich Null.

2. Lautet dagegen die Reihenfolge

$$p_{h\cdot} \gg p_{0_2}'' > p_{0_2}' \gg p_{e\cdot},$$



so folgt die Nernstsche Gleichung 2.2 Meßbedingungen und Elektrolyt sind optimal aufeinander abgestimmt.

### 3. Für den Fall

$$p_{h\cdot} \gg p_{O_2}'' \gg p_{e\cdot} \gg p_{O_2}'$$

nimmt die EMK der Kette einen konstanten Wert an entsprechend

$$E = \frac{RT}{4 F} \ln \frac{p_{O_2}''}{p_{e\cdot}} \quad 2.27$$

der nur vom gewählten Referenzdruck  $p_{O_2}''$  abhängig ist. Das Oxid ist auf der Seite des Zellenraumes II ein Ionenleiter und auf der Seite des Zellenraumes I ein Elektronenleiter. Der Übergang von Fall 2 in den Fall 3 ist in Bild 2.4 dargestellt. Nach dieser Methode kann zum Beispiel die Kenngröße  $p_{e\cdot}$  eines Elektrolyten experimentell bestimmt werden.

### 4. Die Bedingung

$$p_{O_2}'' \gg p_{h\cdot} \gg p_{O_2}' \gg p_{e\cdot}$$

führt zu Meßergebnissen, die durch Defektelektronenleitung beeinflusst sind. Es gilt dann

$$E = \frac{RT}{4 F} \ln \frac{p_{h\cdot}}{p_{O_2}'} \quad 2.28$$

Die EMK verläuft in Abhängigkeit von  $\log p_{O_2}$  parallel zur Nernstschen Geraden zu kleineren Werten verschoben, wie aus Bild 2.5 hervorgeht. Gleichung 2.28 kann zur experimentellen Bestimmung von  $p_{h\cdot}$  dienen.

5. Bei Ordnung der Sauerstoffpartialdrucke in der Reihenfolge

$$p_{O_2}'' \gg p_{h.} \gg p_{e.} \gg p_{O_2}'$$

ist die EMK der Kette nach der Gleichung

$$E = \frac{RT}{4 F} \ln \frac{p_{h.}}{p_{e.}} \quad 2.29$$

konstant. Bild 2.5 zeigt auch den Übergang von Fall 4 zu Fall 5.

Zur experimentellen Bestimmung der Kenngrößen  $p_{e.}$  und  $p_{h.}$  eines Oxides geben die vorstehenden Ausführungen einige Hinweise. Es muß jedoch berücksichtigt werden, daß diese Methoden Fehlereinflüssen unterliegen, die vor allem auf Elektrodenpolarisation zurückzuführen sind. Vorteilhaft ist die experimentelle Bestimmung der Gesamtleitfähigkeit in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck mit Ergebnissen, die Bild 2.3 b entsprechen. Die Erfahrung zeigt leider, daß die genaue Einstellung sehr kleiner Sauerstoffpartialdrucke auch bei Anwendung von Hilfsgasgleichgewichten in Hochtemperatursystemen beträchtliche Schwierigkeiten bereitet.